

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002155

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-055802
Filing date: 01 March 2004 (01.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.06.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月 1日

出願番号
Application Number: 特願2004-055802

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

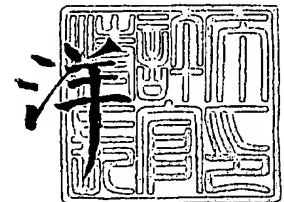
JP2004-055802

出願人
Applicant(s): コニカミノルタオプト株式会社

2005年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3048028

【書類名】 特許願
【整理番号】 OH0044350
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B29D 11/00
C08F 10/00
G02B 13/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 中村 和明

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 倉地 育夫

【特許出願人】
【識別番号】 303000408
【氏名又は名称】 コニカミノルタオプト株式会社
【代表者】 松丸 隆

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 201559
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

(a) 有機アルミニウム化合物、(b) マグネシウム化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物、(c) ルイス塩基とからなる触媒系で、成分(c)のルイス塩基として2級または3級炭素のアルコールの芳香族カルボン酸エステル $[0 \leq (c)/(a) < 1/3 \text{ (mol/mol)}]$ を使用し、オレフィンを重合して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【請求項2】

(a) 有機アルミニウム化合物、(b) マグネシウム化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物、(c) ルイス塩基とからなる触媒系で、成分(c)のルイス塩基として2級または3級炭素のアルコールの芳香族カルボン酸エステル $[0 \leq (c)/(a) < 1/3 \text{ (mol/mol)}]$ を使用し、オレフィンを重合し、更に水素添加して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【請求項3】

前記オレフィンが少なくとも1種の環状オレフィンであることを特徴とする請求項1または2に記載の光学用樹脂レンズ。

【請求項4】

前記重合体に可塑剤または酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【請求項5】

前記光学用樹脂レンズが少なくともブルーレーザを用いた光学系に用いられる樹脂レンズであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【請求項6】

少なくともブルーレーザを用いたピックアップ装置に用いられることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【書類名】明細書

【発明の名称】光学用樹脂レンズ

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に情報記録装置に用いられる光学用樹脂レンズに関する。

【背景技術】

【0002】

光学的に透明なプラスチックはその軽量性、量産性の高さから光学製品に広く用いられている。カメラ、フィルム一体型カメラ（レンズ付きフィルム）、ビデオカメラ等の各種カメラ、CD、CD-ROM、CD-R、CD-RW、CD-Video、MO、DVD等の光ピックアップ装置、複写機及びプリンター等のOA機器といった各種機器等に使用される高性能光学用レンズには、これまでポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、シクロポリオレフィン（CO）等の透明熱可塑性樹脂を用いて射出成型されたプラスチックレンズ等をその光学系の一部または全部に使用されてきた。

【0003】

例えば、PMMA（ポリメチルメタクリレート）は光学異方性が小さくよく利用されている樹脂だが、屈折率が1.49と小さく、吸湿性が大きい、湿度変化による膨縮が大きい、耐熱性が比較的低い等という問題点があった。

【0004】

このような欠点を改善する事を目的にメチルメタクリレートの側鎖に嵩高く、疎水性の置換基を有するメタクリレートモノマーを共重合する等の方法が数多く報告されているが、長時間レーザ光を照射した条件下で高精度や高安定性を求められるプラスチックレンズに使用するには、耐熱性の問題が残されていた。また、従来公知のPC（ポリカーボネート）は屈折率が1.59と比較的大きく、吸湿性は比較的小さいという特性を有し、レンズ、光ディスク等に用いられているが、一方では熔融粘度が高く、成型時に歪が残り易い。またベンゼン環が分子配向を起し易く、成型時に光学異方性が生じ易いという問題点があった。

【0005】

この問題点を解決する為に、分子量を小さくして熔融粘度を低下させて成型性を向上させたり、分子配向を軽減させる目的で、側鎖にベンゼン環をもつポリスチレンとのブロック共重合をしたり、側鎖にベンゼン環を有するモノマーを用いる等の方法が開示されている。

【0006】

しかし、成型樹脂の強度低下や相分離の為に光学的な不均一性が生じ易かったり、流動性が改善されにくい等から必ずしも満足し得るものではなく、耐熱性が比較的高い樹脂であるが、成型体が複屈折を生じやすいので、高精度が要求されるプラスチックレンズには用いられていないのが現状である。

【0007】

また、骨格全体もしくはその一部に環状構造を有するシクロポリオレフィンは青色透過性を持つが、PC（ポリカーボネート）と比較して、光学異方性は小さいものの、高性能プラスチックレンズとして用いるには必ずしも満足できるものではなかったので、その改良が鋭意検討されている。

【0008】

例えば、低複屈折、高耐熱性、高耐湿性を有するシクロポリオレフィン系重合体（例えば、特許文献1参照。）や、シクロポリオレフィン系重合体を水素添加処理することにより、色相改善を目的として開発されたポリマー（例えば、特許文献2参照。）、スチレンとブタジエンとのブロック共重合体の芳香環部分を含む不飽和結合を水素化した特定構造の共重合体が透明性、低複屈折性、機械的強度に優れ、大型で薄型のレンズの作製を可能にした樹脂（例えば、特許文献3参照。）など、材料の改良がなされてきたが、PMMAよりも耐熱性の高い材料を使用しても、長時間レーザ光を照射すると物性が損なわれると

いった問題が依然未解決のまま残されていた。

【0009】

近年CD-R、DVDやMOなどの光を使った高密度高速記録方式が盛んに研究され、実用化されている中で、光学系に求められる基準は更に厳しくなっている。高速にディスクが回転する場合、光学性能がデータ書込及び読み出し精度に大きく響いてくる。また、高密度を求める場合にも、光学系の集光力とその安定性が記録密度に直接影響する。光学異方性が大きいと焦点が1点に定まらず、高密度、高速どちらにとっても不利である。

【0010】

一方、VTRやデジタルスチルカメラ(DSC)などは、より高解像度を求めて研究が盛んに行われているが、これらにはCCD配列と撮影シーンの周波数の関係でモアレ縞を生じ、撮像に縞模様が現れる場合がある。この現象を防ぐためにローパスフィルタが用いられるが、これら撮像機器のプラスチックレンズにPC(ポリカーボネート)を用いる場合が多く、レンズ自体の光学異方性が大きいと1枚のローパスフィルタでは縞模様を解消できず、2枚以上で対応せざるを得ないという問題点が挙げられる。

【0011】

ローパスフィルタは水晶を用いるため高価であり、これではコスト高となるという問題点がある。上記問題を解決するため光学異方性が小さく、且つ屈折率が高い素材としては、フルオレン骨格を含む樹脂または光学用レンズが挙げられる(例えば、特許文献4～9参照)。しかしながら、光学性能の要求が厳しく、作製も難しい高密度高速記録用、あるいは撮像用などの高性能光学用レンズに適用した例はない。また、近年これらの高性能レンズは小型軽量化の流れからどんどん小さくなっている。

【0012】

上記のような高性能光学用レンズを、成型法等を用いて樹脂を加工する場合、前記樹脂の注入部は圧力が集中するので、ひずみが起きやすく、特に小さいレンズを作る場合、面積の割合からそのひずみが光学面に影響を及ぼしやすく、その結果、内部応力が発生し、光学異方性を生じやすいという問題点がある。また、長時間のレーザ照射またはその他の光エネルギー照射条件下での温度が上がれば、レンズ中の白濁発生という問題点が顕著に現れるが、解決手段は提案されていないのが現状である。

【特許文献1】特開平5-230148号公報

【特許文献2】特開2002-105131号公報

【特許文献3】特開2002-148401号公報

【特許文献4】特開平7-198901号公報

【特許文献5】特開平8-109249号公報

【特許文献6】特開平9-302077号公報

【特許文献7】特開平8-160222号公報

【特許文献8】特開平5-215902号公報

【特許文献9】特開平6-287230号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、長時間のレーザ照射またはその他の光エネルギー照射条件下でも、光学特性が劣化しない高耐久性を示す光学用樹脂レンズの組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の上記目的は、下記の構成によって達成された。

【0015】

(請求項1)

(a)有機アルミニウム化合物、(b)マグネシウム化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物、(c)ルイス塩基とからなる触媒系で、成分(c)のルイス塩基として2級または3級炭素のアルコールの芳香族カルボン酸エステル $[0 \leq (c)/(a) < 1/3]$ (m

mol/mol) } を使用し、オレフィンを重合して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【0016】

(請求項2)

(a) 有機アルミニウム化合物、(b) マグネシウム化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物、(c) ルイス塩基とからなる触媒系で、成分(c)のルイス塩基として2級または3級炭素のアルコールの芳香族カルボン酸エステル $[0 \leq (c) / (a) < 1/3 \text{ (mol/mol)}]$ を使用し、オレフィンを重合し、更に水素添加して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【0017】

(請求項3)

前記オレフィンが少なくとも1種の環状オレフィンであることを特徴とする請求項1または2に記載の光学用樹脂レンズ。

【0018】

(請求項4)

前記重合体に可塑剤または酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【0019】

(請求項5)

前記光学用樹脂レンズが少なくともブルーレーザを用いた光学系に用いられる樹脂レンズであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【0020】

(請求項6)

少なくともブルーレーザを用いたピックアップ装置に用いられることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【発明の効果】

【0021】

本発明により、長時間のレーザ照射またはその他の光エネルギー照射条件下でも、光学特性が劣化しない、高耐久性を示す光学用樹脂レンズを提供することが出来た。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0023】

オレフィンの重合は1953年にKarl Zieglerがリチウムやアルミニウムなどの有機アルカリ金属を用い、10気圧程度の穏和な条件下においてエチレンを重合させることができるZiegler触媒を発見し、1954年にNattaがTiCl₄を還元して結晶性のTiCl₃とした後、アルキルアルミニウムと組み合わせ結晶性のポリプロピレンの重合に成功してから势力的に研究が行なわれた。

【0024】

エチレンの重合は当初TiCl₄をそのまま用いていたため、重合容器壁面へのポリマー付着やポリマー粒子の性状不良といった生産性悪化をもたらすという問題を抱えていた。その後の改良でTiCl₄を還元して得られる不溶性のTiCl₃を用いることで工業化に至ったが、重合活性が低くポリマー中に多量に残留する触媒成分を除去するための煩雑な脱灰工程を必要とした。またポリプロピレンでは立体規則性が不十分であったため、アタクチックポリマーを除去する工程も必要になるなど、製造プロセスも煩雑でエネルギー多消費であった。1973年のオイルショックを境に電力、用役等の大幅高騰は、製造プロセスの徹底的な簡素化や収率、選択性の大幅改良を必要不可欠とした。

【0025】

この命題解決に向けたアプローチとして、1968年に三井石油化学はエチレンに極めて高い活性を示すMgCl₂担持型Ti触媒を見出した。その後種々の高重合活性担体付

出証特2005-3048028

オレフィン重合用触媒が種々提案されている。例えば、特開昭48-92489号公報には、ジフェニルシランジオールとグリニヤール化合物とを反応生成物に、チタン又はバナジウムのハロゲン化合物を反応させて得られる固体触媒をエチレンの重合に使用することが提案されている。また、特開昭46-34098号公報及び同47-42137号公報においては、マグネシウムのアルコレートとハロゲン化チタンとの反応生成物を、また特開昭45-9548号公報においては、マグネシウムの酸化化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物をオレフィンの重合に使用することが提案されている。1975年、三井石油化学、Montedison社は $MgCl_2$ 担持型Ti触媒に電子供与体を導入した触媒が、重合活性と立体規則性のいずれも高めることを見出し、プロピレンの立体規則性重合についても高活性化をもたらした。

【0026】

光学用樹脂レンズに用いられているシクロオレフィンの重合は、MoまたはWを触媒としたシクロブテン、シクロペンテンの開環メタセシス重合が1964年にNattaらにより見い出されて以来、1992年にGrubbsらにより発表されたRuのビニルカルベン錯体等種々の高活性触媒が開発され、また高立体選択性の開発が行なわれてきた。しかし現在開環メタセシス重合を用いたポリマーが光学材料として利用されているが、本発明の目的である長時間のブルーレーザ照射またはその他の高光エネルギー照射条件下では、光学特性の劣化を示し、高耐久性を示す光学用樹脂レンズが得られていないのが現状である。

【0027】

そこで、本発明者らはそのような欠点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、有機アルミニウム化合物、マグネシウム化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物に、更にルイス塩基を併用して得られ触媒系を用いて得られたポリマーからの光学用樹脂レンズで、光学特性の耐久性が高い光学用樹脂レンズが得られるという知見を得て、本発明を完成するに至った。

【0028】

成分(a)として用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式 R_aAlX_{3-a} (式中、Rは炭化水素基、Xは水素、ハロゲン原子又はアルコキシ基を示す。またaは $0 < a \leq 3$ を示す)で表される有機アルミニウム化合物が好ましく、具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ヘキシルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ-n-ヘキシルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムエトキサイド、ジイソプロピルアルミニウムエトキサイド、ジイソブチルアルミニウムエトキサイド、ジ-n-ヘキシルアルミニウムエトキサイド、及びこれらの混合物を示すことができる。

【0029】

マグネシウム化合物とハロゲン化チタンの反応生成物からなる触媒成分(b)としては、各種方法で合成されたものを用いることができる。

【0030】

- (1) 無水ハロゲン化マグネシウムとルイス塩基とを共粉碎し、次いでハロゲン化チタンと反応させる
- (2) 無水ハロゲン化マグネシウムとハロゲン化チタンのルイス塩基との1:1付加錯体とを共粉碎する
- (3) ハロゲン化マグネシウムの含水塩を焼成し、次いでハロゲン化チタンと反応させる
- (4) グリニヤール試薬とアルコールの反応生成物とハロゲン化チタンを反応させる
- (5) グリニヤール試薬とハロゲン化ケイ素化合物との反応生成物をエステルで処理し、ハロゲン化チタンと反応させる

(6) 不活性溶媒中でハロゲン化炭化水素化合物とマグネシウムとを反応させて得られる沈殿生成物をルイス塩基で処理し、次にハロゲン化チタンと反応させる

(7) 不活性溶媒中、少量エーテル類の存在下、ハロゲン化炭化水素とマグネシウムとを反応させて得られる沈殿性生物をアルコールとルイス塩基との混合物とで処理し、次いでハロゲン化チタンと反応させる。

【0031】

ここで用いられるマグネシウム化合物の組成はどんな組成でも構わないが、 MgX_2 、 MgR_1X_{2-1} 、又は $MgY_1X_{2-1} \cdot \alpha D$ (式中、Rは炭化水素基、Xはハロゲン原子、Yはアルコキシ基、Dはルイス塩基、 α は0、 $0.01 \leq 1 \leq 2$ を示す) で示される組成の化合物が好ましい化合物である。

【0032】

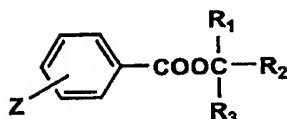
ハロゲン化チタンとしては、例えば、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、三塩化チタン、二塩化チタン、またオキシ二塩化チタンのようなオキシジハロゲノチタン等が挙げられる。特に好ましいのは四塩化チタンである。

【0033】

触媒成分(c)として用いるアルコールの芳香族カルボン酸エステルは、下記に示す構造である。

【0034】

【化1】



【0035】

式中、 R_1 はアルキル基、Zは水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアミノ基を示す。具体的化合物としては、安息香酸イソプロピル、安息香酸-sec-ブチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸-tert-ブチル、p-アニス酸イソプロピル、p-アニス酸-sec-ブチル、p-アニス酸シクロヘキシル、p-アニス酸-tert-ブチル、o-アニス酸イソプロピル、o-アニス酸-sec-ブチル、o-アニス酸シクロヘキシル、o-アニス酸-tert-ブチル、p-トルイル酸イソプロピル、p-トルイル酸-sec-ブチル、p-トルイル酸シクロヘキシル、p-トルイル酸-tert-ブチル、N,N-ジメチル-p-アミノ安息香酸イソプロピル、N,N-ジメチル-p-アミノ安息香酸-sec-ブチル、N,N-ジメチル-p-アミノ安息香酸シクロヘキシル、N,N-ジメチル-p-アミノ安息香酸-tert-ブチル等を示すことができる。これら2級または3級炭素のアルコールのエステルは、1級炭素のアルコールのエステルに比較して、触媒活性を非常に高いレベルに維持することができる。

【0036】

これら触媒成分(a)～(c)の用い方としては、

(1) 成分(a)の有機アルミニウムと成分(c)のカルボン酸エステルとを予め混合した後、成分(b)の単体付触媒とを接触させる

(2) 3成分(a)、(b)、(c)を同時に接触させる

(3) 成分(a)と成分(b)を混合し、続いて成分(c)を添加する。

【0037】

等種々の方法がある。触媒成分(c)は、成分(a)の有機アルミニウム化合物のモル数の1/3未満、好ましくは1/10以下の範囲で使用される。また成分(a)の有機アルミニウム化合物は、溶媒を使用する場合には0.5～100mmol/Lの濃度で使用される。

【0038】

本発明に係る触媒系を使用するオレフィンの重合反応は、チーグラー型触媒によるオレフィン重合反応と同様にして行なわれる。即ち、反応は全て実質的に酸素、水などを除去した状況で、気相もしくは適当な不活性溶媒中又は液化モノマー中での懸濁或いは溶液状態で行なわれる。溶媒又は分散剤としては、炭素数 3～20 程度の不活性炭化水素を用いることができ、例えば、プロパン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどを挙げることができる。

【0039】

本発明において、重合反応は不活性炭化水素溶媒等の存在下で溶液重合、或いはスラリ重合、そして溶媒不存在下での気相重合など種々の重合方法を取り得る。更に、必要に応じて公知の第 3 成分を添加することもできる。

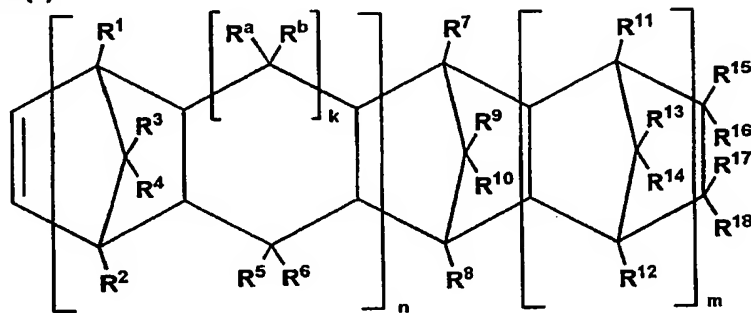
【0040】

重合体を構成する環状オレフィンとしては、下記一般式 (I) または (II) で表される環状オレフィンが挙げられる。

【0041】

【化 2】

一般式(I)



【0042】

式中、 n は 0 または 1 であり、 m は 0 または正の整数であり、 k は 0 または 1 である。なお k が 1 の場合には、 k を用いて表される環は 6 員環となり、 k が 0 の場合にはこの環は 5 員環となる。

【0043】

$R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここで、ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0044】

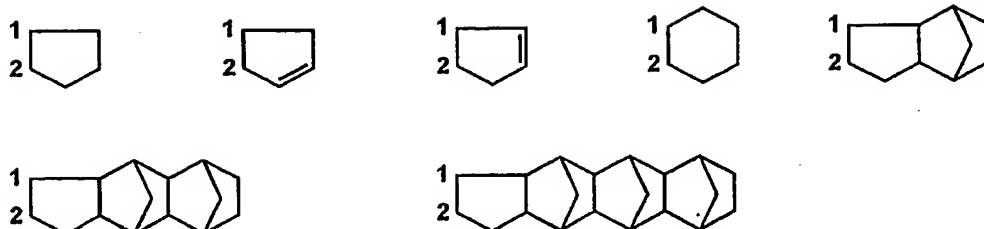
また炭化水素基としては、通常、炭素原子数 1～20 のアルキル基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3～15 のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0045】

シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としてはフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。更に上記一般式 (I) において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して (互いに共同して)、単環または多環の基を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環としては、具体的に以下のようなものが挙げられる。

【0046】

【化3】



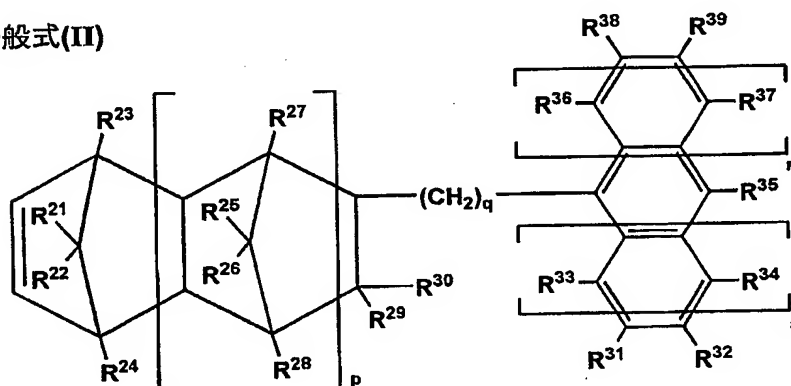
【0047】

なお上記例示において、1または2の番号を付した炭素原子は、前記一般式(I)において、それぞれ R^{15} (R^{16}) または R^{17} (R^{18}) 結合している炭素原子を表す。また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2~20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基が挙げられる。

【0048】

【化4】

一般式(II)



【0049】

式中、 p および q はそれぞれ独立に0または正の整数であり、 r および s はそれぞれ独立に0、1または2である。また、 $R^{21} \sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。ここで、ハロゲン原子は上記一般式(I)中のハロゲン原子と同じである。また炭化水素基としては、通常、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0050】

シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としてはアリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。

【0051】

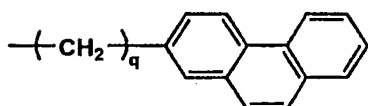
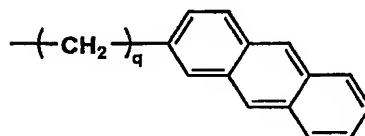
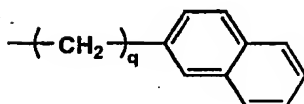
アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。こ

出証特2005-3048028

で、 R^{29} および R^{30} が結合している炭素原子と、 R^{33} が結合している炭素原子または R^{31} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1～3 のアルキレン基を介して結合していてもよい。即ち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^{29} と R^{33} とが、または R^{30} と R^{31} とが互いに共同して、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) またはプロピレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) の内のいずれかのアルキレン基を形成している。更に、 $r = s = 0$ のとき、 R^{35} と R^{32} または R^{35} と R^{39} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。具体的には、 $r = s = 0$ のとき、 R^{35} と R^{32} とにより形成される以下のような芳香族環が挙げられる。

【0052】

【化5】



【0053】

ここで、 q は一般式 (II) における q と同じである。上記のような一般式 (I) または (III) 表される環状オレフィンとしては、具体的にはビシクロ-2-ヘプテン誘導体 (ビシクロヘプト-2-エン誘導体)、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体などが挙げられる。

【0054】

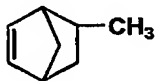
以下に、上記のような一般式 (I) または (II) で表される環状オレフィンのより具体的な例を示す。

【0055】

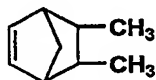
【化 6】



ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
(=ノルボルネン)



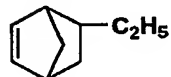
5-メチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



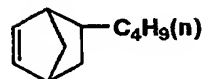
5,6-ジメチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



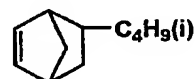
1-メチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



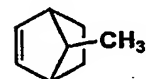
5-エチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-n-ブチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-イソブチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

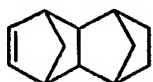


7-メチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

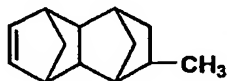
等のビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体；

【0056】

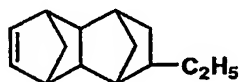
【化7】



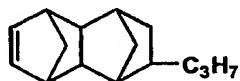
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



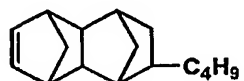
8-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



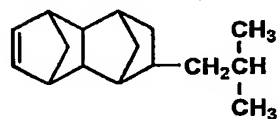
8-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-プロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



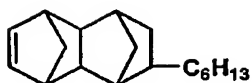
8-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



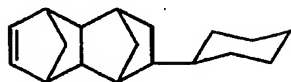
8-イソブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0057】

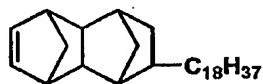
【化8】



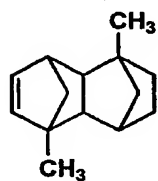
8-ヘキシルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



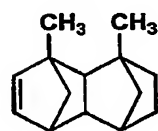
8-シクロヘキシルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



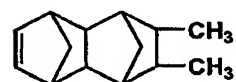
8-ステアリルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



5,10-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



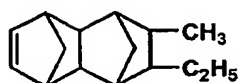
2,10-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



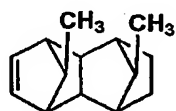
8,9-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0058】

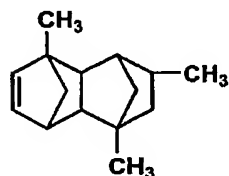
【化9】



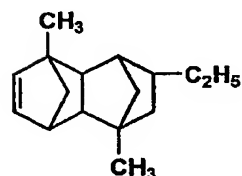
8-エチル-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



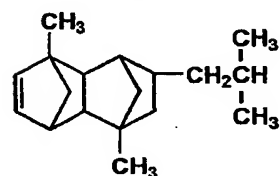
11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



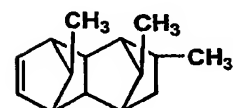
2,7,9-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



2,7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



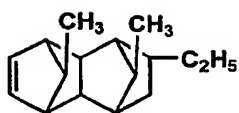
9-イソブチル-2,7-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



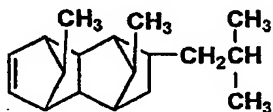
9,11,12-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

【0059】

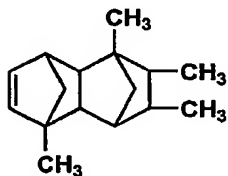
【化10】



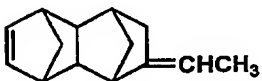
9-エチル-11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



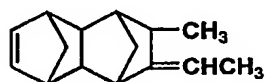
9-イソブチル-11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



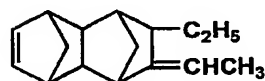
5,8,9,10-テトラメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



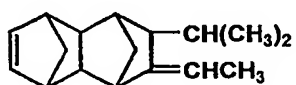
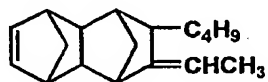
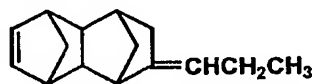
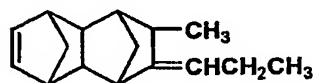
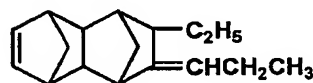
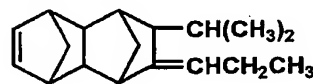
8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

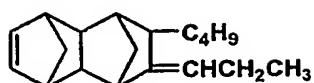
【0060】

【化 11】

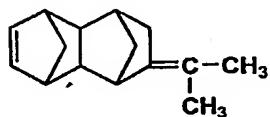
8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン8-n-プロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0061】

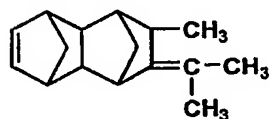
【化12】



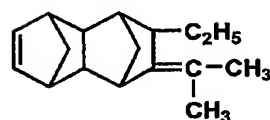
8-n-ブロピリデン-9-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



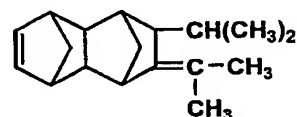
8-イソプロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



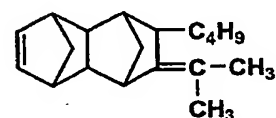
8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



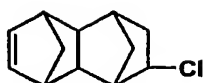
8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



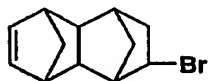
8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

【0062】

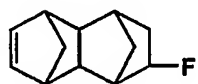
【化13】



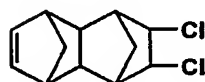
8-クロロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-ブロモテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-フルオロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

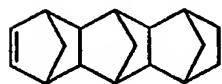


8,9-ジクロロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

等のテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体；

【0063】

【化14】



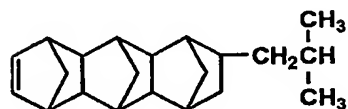
ヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン



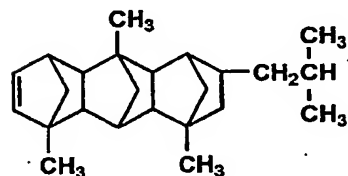
12-メチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン



12-エチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン



12-イソブチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン



1,6,10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン

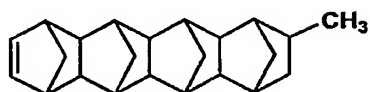
等のヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン誘導体；

【0064】

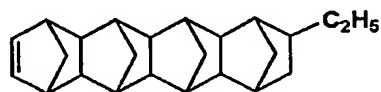
【化15】



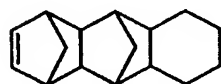
オクタシクロ

[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-ドコセン

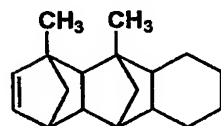
15-メチルオクタシクロ

[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-ドコセン

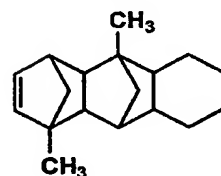
15-エチルオクタシクロ

[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-ドコセン等のオクタシクロ[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.18}.1^{13.16}.0^{3.8}.0^{12.17}]-5-ドコセン誘導体；

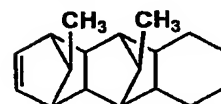
ペンタシクロ

[6.6.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘキサデセン

1,3-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘキサデセン

1,6-ジメチルペンタシクロ

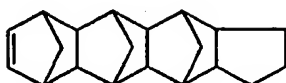
[6.6.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘキサデセン

15,16-ジメチルペンタシクロ

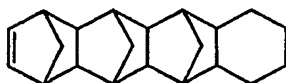
[6.6.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘキサデセン等のペンタシクロ[6.6.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘキサデセン誘導体；

【0065】

【化 16】



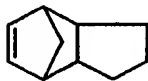
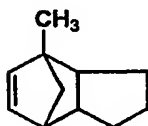
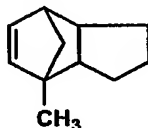
ヘプタシクロ

[8.7.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.17}.0^{3.8}.0^{12.16}]-5-エイコセン

ヘプタシクロ

[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.17}.0^{3.8}.0^{12.16}]-5-ヘンエイコセン

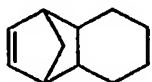
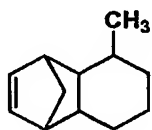
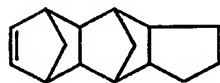
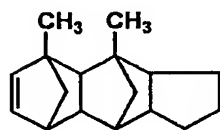
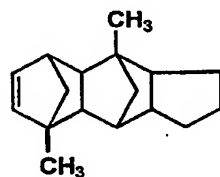
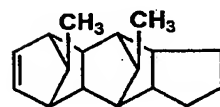
等のヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは
ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；

トリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン2-メチルトリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン5-メチルトリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン

等のトリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン誘導体；

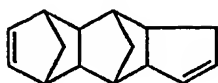
【0066】

【化17】

トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン10-メチルトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン等のトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体；ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン1,3-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン14,15-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン等のペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン誘導体；

【0067】

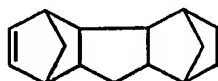
【化18】



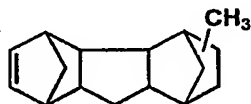
ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]-4,10-ペンタデカジエン

等のジエン化合物；



ペンタシクロ

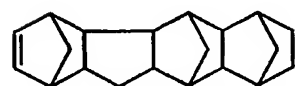
[7.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-ペンタデセン

メチル置換ペンタシクロ

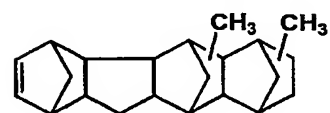
[7.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-ペンタデセン等のペンタシクロ[7.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-ペンタデセン誘導体；

【0068】

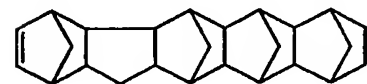
【化19】



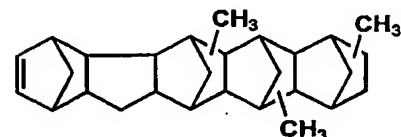
ペンタシクロ

[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]-4-エイコセン

ジメチル置換ヘプタシクロ

[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]-4-エイコセン等のヘプタシクロ[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]-4-エイコセン誘導体；

ノナシクロ

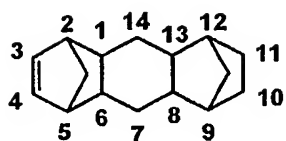
[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]-5-ペンタコセン

トリメチル置換基ノナシクロ

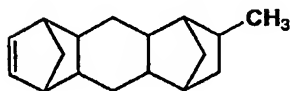
[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]-5-ペンタコセン等のノナシクロ[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]-5-ペンタコセン誘導体；

【0069】

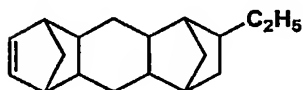
【化20】



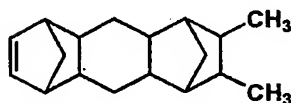
ペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1}^{9.12.0}^{8.13}]-3-ヘキサデセン

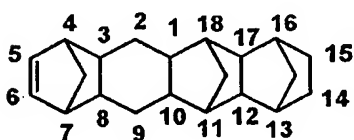
11-メチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1}^{9.12.0}^{8.13}]-3-ヘキサデセン

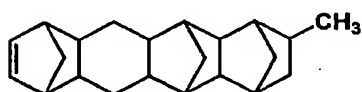
11-エチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1}^{9.12.0}^{8.13}]-3-ヘキサデセン

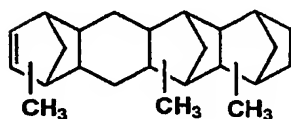
10,11-ジメチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1}^{9.12.0}^{8.13}]-3-ヘキサデセン等のペンタシクロ[8.4.0.1^{2.5.1}^{9.12.0}^{8.13}]-3-ヘキサデセン誘導体；

ヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4.7.1}^{11.18.1}^{13.16.0}^{3.8.0}^{12.17}]-5-ヘンエイコセン

15-メチルヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4.7.1}^{11.18.1}^{13.16.0}^{3.8.0}^{12.17}]-5-ヘンエイコセン

トリメチルヘプタシクロ

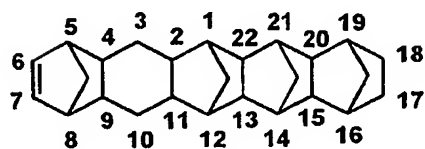
[8.8.0.1^{4.7.1}^{11.18.1}^{13.16.0}^{3.8.0}^{12.17}]-5-ヘンエイコセン

-5-ヘンエイコセン

等のヘプタシクロ[8.8.0.1^{4.7.1}^{11.18.1}^{13.16.0}^{3.8.0}^{12.17}]-5-ヘンエイコセン誘導体；

【0070】

【化21】



ノナシクロ

[10.10.1.1^{5.8.1}^{14.21.1}^{16.19.0}^{2.11.0}^{4.9.0}^{13.22.0}^{15.20}]-5-ヘキサコセン

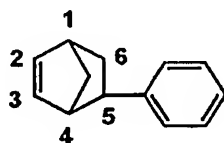
-5-ヘキサコセン

等のノナシクロ[10.10.1.1^{5.8.1}^{14.21.1}^{16.19.0}^{2.11.0}^{4.9.0}^{13.22.0}^{15.20}]-5-ヘキサコセン誘導体；

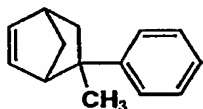
【0071】

【化 2 2】

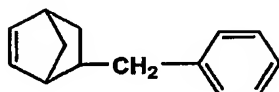
そしてさらには、



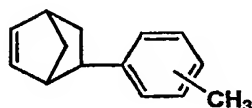
5-フェニルービシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



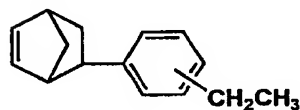
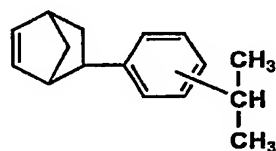
5-メチルー5-フェニル[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-ベンジルービシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

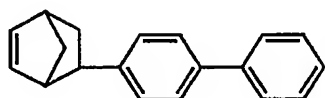


5-トリルービシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

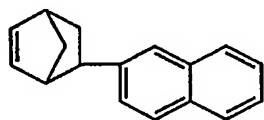
5-(エチルフェニル)ービシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン5-(イソプロピルフェニル)ービシクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0072】

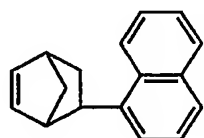
【化23】



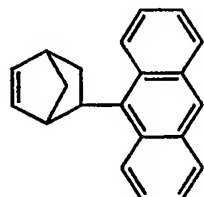
5-(ビフェニル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



5-(βーナフチル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



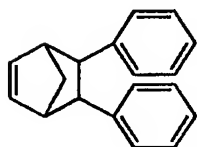
5-(αーナフチル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



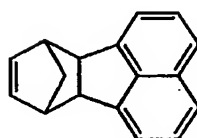
5-(アントラセニル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン

【0073】

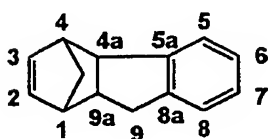
【化24】



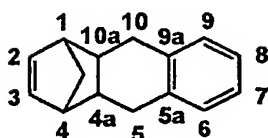
5,6ージフェニルービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



シクロペンタジエンーアセナフチレン付加物



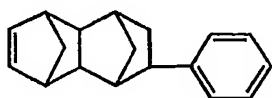
1,4ーメタノー1,4,4a,9aーテトラヒドロフルオレン



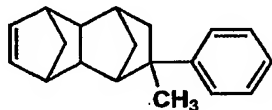
1,4ーメタノー1,4,4a,5,10,10aーヘキサヒドロアントラセン

【0074】

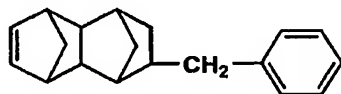
【化 25】



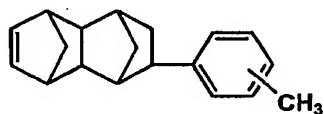
8-フェニルーテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



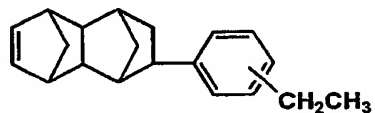
8-メチル-8-フェニルーテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



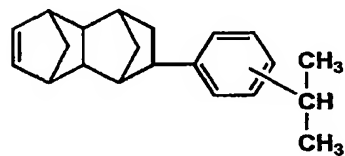
8-ベンジルーテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-トリルーテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



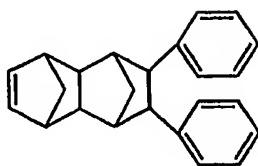
8-(エチルフェニル)ーテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



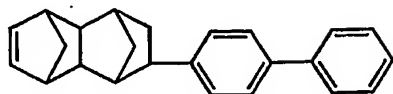
8-(イソプロピルフェニル)ーテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0075】

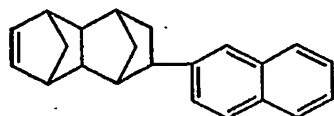
【化 26】



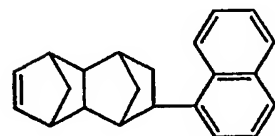
8,9-ジフェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



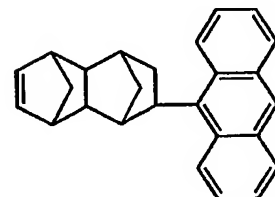
8-(ビフェニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



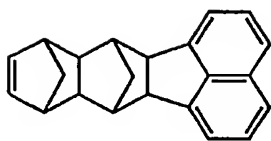
8-(α-ナフチル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



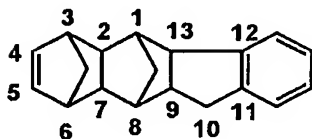
8-(アントラセニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0076】

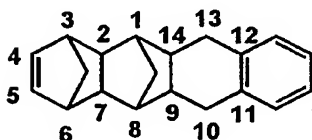
【化 27】



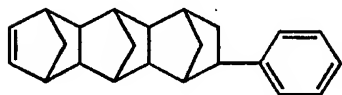
(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物



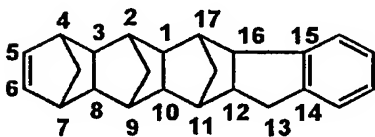
11,12-ベンゾーペンタシクロ[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]-4-ペンタデセン



11,12-ベンゾーペンタシクロ[6.6.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘキサデセン



11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾーヘプタシクロ[8.7.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.17}.0^{3.8}.0^{12.16}]-5-エイコセン

【0077】

重合体を構成する非環状オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの直鎖状 α -オレフィン；4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンなどの分岐状 α -オレフィンなどが挙げられる。好ましくは炭素原子数が2~20の α -オレフィンである。このような直鎖状または分岐状の α -オレフィンは置換基で置換されていてもよく、また1種単独、或いは2種以上組合わせて用いることができる。

【0078】

置換基としては、種々のものが挙げられ特に制限はないが、代表的なものとしてアルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルキニル、複素環、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド

、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、ヒドロキシル及びメルカプトの各基、並びにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基、スルホニル、スルフィニル、スルホニルオキシ、スルファモイル、ホスホリル、カルバモイル、アシル、アシルオキシ、オキシカルボニル、カルボキシル、シアノ、ニトロ、ハロゲン置換アルコキシ、ハロゲン置換アリールオキシ、ピロリル、テトラゾリル等の各基及びハロゲン原子等が挙げられる。

【0079】

上記アルキル基としては炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。アリール基としてはフェニル基が好ましい。

【0080】

アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基；スルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基；アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記のアルキル基、アリール基が挙げられる。

【0081】

アルケニル基としては炭素数2～23のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。シクロアルケニル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。

【0082】

ウレイド基としては、アルキルウレイド基、アリールウレイド基；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基；複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル等；飽和複素環としては5～7員のものが好ましく、具体的にはテトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル等；複素環オキシ基としては5～7員の複素環を有するものが好ましく、例えば、3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ等；複素環チオ基としては5～7員の複素環チオ基が好ましく、例えば、2-ピリジルチオ、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジフェノキシー-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ等；シロキシ基としてはトリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、ジメチルブチルシロキシ等；イミド基としては琥珀酸イミド、3-ヘプタデシル琥珀酸イミド、フタルイミド、グルタルイミド等；スピロ化合物残基としてはスピロ[3. 3]ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-イル、トリシクロ[3. 3. 1. 1. 3. 7]デカン-1-イル、7, 7-ジメチル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

【0083】

スルホニル基としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン置換アルキルスルホニル基、ハロゲン置換アリールスルホニル基等；スルフィニル基としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等；スルファモイル基としては、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル等；ホスホリル基としては、アルコキシホスホリル基、アリールオキシホスホリル基、アルキルホスホリル基、アリールホスホリル基等；カルバモイル基としては、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基等；アシル基としては、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；アシルオキシ基としては、アルキルカルボニルオキシ基等；オキシカルボニル基としては、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基等；ハロゲン置換アルコキシ基としては α -ハロゲン置換アルコキシ基等；ハロゲン置換アリールオキシ基としては、テトラフルオロアリールオキシ基、ペンタフルオロアリールオキシ基等；ピロリル基としては1-ピロリル等；テトラゾリル基としては

1-テトラゾリル等の各基が挙げられる。

【0084】

上記置換基の他に、トリフルオロメチル、ヘプタフルオロ-*i*-プロピル、ノニルフルオロ-*t*-ブチル等の各基や、テトラフルオロアリール基、ペンタフルオロアリール基なども好ましく用いられる。更に、これらの置換基は他の置換基で置換されてもよい。

【0085】

本発明において、重合体中の非環状モノマー含有量は成形性の観点から20質量%以上であることが好ましく、25%以上で90%以下であることがより好ましく、30%以上で85%以下であることが更に好ましい。

【0086】

本発明に係る重合体のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは80~250℃、より好ましくは90~220℃、最も好ましくは100~200℃の範囲である。数平均分子量(M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算値で、好ましくは10,000~1,000,000、より好ましくは20,000~500,000、最も好ましくは50,000~300,000の範囲である。分子量分布は、上記 M_n と同様にGPCで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)との比(M_w/M_n)で表したときに、好ましくは2.0以下である。 M_w/M_n が大きすぎると、成形体の機械的強度や耐熱性が低下する。特に機械的強度、耐熱性、成形加工性を向上させるには、 M_w/M_n が1.8以下がより好ましく、1.6以下が特に好ましい。

【0087】

重合時の温度は0~200℃、好ましくは50~150℃の範囲から選ばれ、圧力は大気圧~100気圧の範囲から選ばれる。また、重合体帯域に水素を存在させることによって、生成する重合体の分子量を容易に調整することができる。

【0088】

本発明に係るオレフィン系樹脂は、1成分の環状モノマーから合成された高分子でもよいが、好適には2成分以上の環状モノマー、或いは環状モノマーと非環状モノマーを用いて合成された共重合体を選ばれる。この重合体については、100成分以上のモノマーを用いて製造してもよいが、生産効率重合安定性からモノマーの混合は10成分以下が好ましい。更に好ましいのは5成分以下である。

【0089】

また、得られた重合体は、結晶性高分子でも非晶性高分子でもかまわないが、好ましくは非晶性高分子がよい。

【0090】

本発明に係る重合体の炭素-炭素不飽和結合(芳香環含む)を水素添加する方法には、公知の方法を用いることができるが、中でも水素添加率を高くし、且つ水素添加反応と同時に起こる重合体鎖切断反応を少なくするためには、有機溶媒中、ニッケル、コバルト、鉄、チタン、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム及びレニウムから選ばれる少なくとも1つの金属を含む触媒を用いて水素添加反応を行うのが好ましい。

【0091】

水素化触媒は不均一触媒、均一触媒のいずれも使用可能である。不均一系触媒は金属または金属化合物のままで、又は適当な担体に担持して用いることができる。担体としては、例えば、活性炭、シリカ、アルミナ、炭化カルシウム、チタニア、マグネシア、ジルコニア、ケイソウ土、炭化珪素等が挙げられ、触媒の担持量は触媒合計質量に対する金属含有量で、通常0.01~80質量%、好ましくは0.05~60質量%の範囲である。均一系触媒は、ニッケル、コバルト、チタンまたは鉄化合物と有機金属化合物(例えば、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物)とを組み合わせた触媒、またはロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウム等の有機金属錯体触媒を用いることができる。これらの水素添加触媒は、それぞれ単独で或いは2種類以上組み合わせて使用することができ、その使用量は、重合体100質量部に対して通常0.01~100質量部、好まし

くは0.05~50質量部、より好ましくは0.1~30質量部である。

【0092】

水素添加反応温度は通常0~300℃の温度であり、好ましくは室温~250℃、特に好ましくは50~200℃の温度範囲である。また、水素圧力は通常0.1~30MPa、好ましくは1~20MPa、より好ましくは2~15MPaである。得られた水素添加物の水素添加率は、耐熱性や耐候性の観点から、¹H-NMRによる測定において、主鎖の炭素-炭素不飽和結合の通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは97%以上である。水素化率が低いと得られる重合体の透過率、低複屈折性、熱安定性等の光学特性が低下する。

【0093】

本発明に係る重合体の水素添加反応に於いて用いられる溶媒としては、本発明に係る重合体を溶解し、溶媒自体が水素添加されないものであればどのようなものでもよく、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。

【0094】

本発明に係る重合体水素添加物の製造は、重合体溶液から重合体水素添加物を単離した後、再度溶媒に溶解しても可能であるが、単離することなく上記有機金属錯体と有機アルミニウム化合物からなる水素添加触媒を加えることにより、水素添加反応を行う方法を採用することもできる。水素添加反応の終了後、公知の方法により重合体に残存する水素添加触媒を除去することができる。例えば、吸着剤による吸着法、良溶媒による溶液に乳酸等の有機酸と貧溶媒と水とを添加し、この系を常温下或いは加温下に於いて抽出除去する方法、更には良溶媒による溶液または重合体スラリーを窒素または水素ガスの雰囲気下でトリメチレンジアミン、アニリン、ピリジン、エタンジアミド、水酸化ナトリウム等の塩基性化合物で接触処理した後に、或いは接触処理と同時に酢酸、クエン酸、安息香酸、塩酸等の酸性化合物を接触処理した後、洗浄除去する方法等が挙げられる。

【0095】

本発明に係る重合体水素添加物溶液から重合体水素化物の回収法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を凝固させ濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液中にスチームを吹き込んで重合体水素化物を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられる。水素添加方法を用いると水素添加率は90%以上が容易に達成でき、95%以上、特に99%以上とすることが可能であり、そうして得られる重合体水素添加物は容易に酸化されることがなく、優れた重合体水素添加物となる。

【0096】

(樹脂組成物の調製方法)

本発明に係る樹脂組成物の調製方法について説明する。

【0097】

本発明に係る樹脂組成物は、成型する工程(成型プロセス)の前に特定の加工処理をすることが好ましく、加工処理の段階で通常樹脂に添加される可塑剤、酸化防止剤、その他の添加剤を加えてもよい。

【0098】

本発明に係る樹脂組成物の調製方法としては、混練プロセスまたは混合物を溶媒に溶解、溶媒除去、乾燥を経て組成物を得るプロセス等が好ましい調製方法として挙げられるが、更に好ましい調製方法は混練プロセスである。また、混練プロセスとして通常の樹脂の

配合に用いるプロセスを用いることができる。例えば、ロール、バンバリーミキサ、二軸混練機、ニーダールーダなどを用いることができるが、好ましくはバンバリーミキサ、二軸混練機、ニーダールーダ等が挙げられる。樹脂の酸化を防ぐ目的で密閉系で混練り可能な装置が好適に使用され、更に好ましくは窒素やアルゴンなどの不活性ガス化で混練プロセスを行うことが望ましい。

【0099】

《光学用樹脂レンズの作製方法》

本発明の光学用樹脂レンズの作製方法について説明する。

【0100】

本発明の光学用樹脂レンズは、まず樹脂組成物（樹脂単独の場合もあれば、樹脂と添加剤との混合物の場合もある）を調製し、次いで得られた樹脂組成物を成型する工程を含む。

【0101】

本発明に係る樹脂組成物の成型方法について説明する。

【0102】

本発明に係る樹脂組成物の成型物は、前記樹脂組成物からなる成型材料を成型して得られる。成型方法としては格別制限されるものはないが、低複屈折性、機械強度、寸法精度等の特性に優れた成型物を得る為には熔融成型が好ましい。熔融成型法としては、例えば、市販のプレス成型、市販の押し出し成型、市販の射出成型等が挙げられるが、射出成型が成型性、生産性の観点から好ましい。成型条件は使用目的、または成型方法により適宜選択されるが、例えば、射出成型における樹脂組成物（樹脂単独の場合または樹脂と添加剤との混合物の両方がある）の温度は、成型時に適度な流動性を樹脂に付与して成型品のヒケやひずみを防止し、樹脂の熱分解によるシルバーストリークの発生を防止し、更に成型物の黄変を効果的に防止する観点から150～400℃の範囲が好ましく、更に好ましくは200～350℃の範囲であり、特に好ましくは200～330℃の範囲である。

【0103】

本発明に係る成型物は、球状、棒状、板状、円柱状、筒状、チューブ状、繊維状、フィルムまたはシート形状など種々の形態で使用することができ、また低複屈折性、透明性、機械強度、耐熱性、低吸水性に優れるため、本発明の光学用樹脂レンズとして用いられるが、その他の光学部品としても好適である。

《光学用樹脂レンズ》

本発明の光学用樹脂レンズは上記の作製方法により得られるが、光学部品への具体的な適用例としては、以下のようである。

【0104】

例えば、光学レンズや光学プリズムとしては、カメラの撮像系レンズ；顕微鏡、内視鏡、望遠鏡レンズなどのレンズ；眼鏡レンズなどの全光線透過型レンズ；CD、CD-ROM、WORM（追記型光ディスク）、MO（書き換え可能な光ディスク；光磁気ディスク）、MD（ミニディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）などの光ディスクのピックアップレンズ；レーザービームプリンターのfθレンズ、センサー用レンズなどのレーザー走査系レンズ；カメラのファインダー系のプリズムレンズなどが挙げられる。

【0105】

光ディスク用途としては、CD、CD-ROM、WORM（追記型光ディスク）、MO（書き換え可能な光ディスク；光磁気ディスク）、MD（ミニディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）などが挙げられる。その他の光学用途としては、液晶ディスプレイなどの導光板；偏光フィルム、位相差フィルム、光拡散フィルムなどの光学フィルム；光拡散板；光カード；液晶表示素子基板などが挙げられる。

【0106】

これらの中でも、低複屈折性が要求されるピックアップレンズやレーザー走査系レンズとして好適であり、ピックアップレンズに最も好適に用いられる。

【0107】

本発明に係る樹脂組成物の調製時や樹脂組成物の成型工程においては、必要に応じて各種添加剤（配合剤ともいう）を添加することができる。添加剤については格別限定はないが、酸化防止剤、熱安定剤、耐光安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤などの安定剤；滑剤、可塑剤などの樹脂改質剤；軟質重合体、アルコール性化合物などの白濁防止剤；染料や顔料などの着色剤；帯電防止剤、難燃剤、フィラーなどが挙げられる。これらの配合剤は単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は本発明に記載の効果を損なわない範囲で適宜選択される。

【0108】

《可塑剤》

可塑剤としては、特に限定はないが、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等を挙げることができる。

【0109】

リン酸エステル系可塑剤では、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系可塑剤では、例えば、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジフェニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤では、例えば、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤では、例えば、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコレート系可塑剤では、例えば、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤では、例えば、トリエチルシトレート、トリ-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリ-*n*-(2-エチルヘキシル)シトレート等を挙げることができる。

【0110】

《酸化防止剤》

本発明に用いられる酸化防止剤について説明する。

【0111】

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤、特にアルキル置換フェノール系酸化防止剤が好ましい。これらの酸化防止剤を配合することにより、透明性、耐熱性等を低下させることなく、成型時の酸化劣化等によるレンズの着色や強度低下を防止できる。これらの酸化防止剤は、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択されるが、本発明に係る重合体100質量部に対して、好ましくは0.001~5質量部、より好ましくは0.01~1質量部である。

【0112】

フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-*t*-アミル-6-(1-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどの特開昭63-179953号公報や特開平1-168643号公報に記載されるアクリレート系化合物；オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テ

トラキス (メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) メタン [ペンタエリスリメチル-テトラキス (3-(3, 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)]、トリエチレングリコールビス (3-(3-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート) などのアルキル置換フェノール系化合物; 6-(4-ヒドロキシ-3, 5'-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルチオ-4, 6-ビス (3, 5'-ジ-*t*-ブチル-4-オキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物; などが挙げられる。

【0113】

リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用される物であれば格別な限定はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ジノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、10-(3, 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドなどのモノホスファイト系化合物; 4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト)、4, 4'-イソプロピリデンビス (フェニル-ジ-アルキル (C12~C15) ホスファイト) などのジホスファイト系化合物などが挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (ジノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイトなどが特に好ましい。

【0114】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス (β -ラウリル-チオ-プロピオネート)、3, 9-ビス (2-ドデシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンなどが挙げられる。

【0115】

《耐光安定剤》

本発明に用いられる耐光安定剤について説明する。

【0116】

耐光安定剤としては、ベンゾフェノン系耐光安定剤、ベンゾトリアゾール系耐光安定剤、ヒンダードアミン系耐光安定剤などが挙げられるが、本発明においては、レンズの透明性、耐着色性等の観点から、ヒンダードアミン系耐光安定剤を用いるのが好ましい。ヒンダードアミン系耐光安定剤 (以下、HALSと記す。) の中でも、THFを溶媒として用いたGPCにより測定したポリスチレン換算のMnが1000~10000であるものが好ましく、2000~5000であるものがより好ましく、2800~3800であるものが特に好ましい。Mnが小さすぎると、該HALSをブロック共重合体に加熱溶融混練して配合する際に、揮発のため所定量を配合できなかつたり、射出成型等の加熱溶融成型時に発泡やシルバーストリークが生じるなど加工安定性が低下する。また、ランプを点灯させた状態でレンズを長時間使用する場合に、レンズから揮発性成分がガスとなって発生する。逆にMnが大き過ぎると、ブロック共重合体への分散性が低下して、レンズの透明性が低下し、耐光性改良の効果が低減する。従って、本発明においては、HALSのMnを上記範囲とすることにより加工安定性、低ガス発生性、透明性に優れたレンズが得られる。

【0117】

このようなHALSの具体例としては、N, N', N'', N'''-テトラキス [4, 6-ビス {ブチル (N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)

アミノ}-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル]- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}-ヘキサメチレン- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、1, 6-ヘキサンジアミン-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)とモルフォリン-2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルフォリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル) (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]-ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]などの、ピペリジン環がトリアジン骨格を介して複数結合した高分子量HALS; コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンとの混合エステル化物などの、ピペリジン環がエステル結合を介して結合した高分子量HALS等が挙げられる。

【0118】

これらの中でも、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル]- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}-ヘキサメチレン- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物などのM_nが2, 000~5, 000のものが好ましい。

【0119】

本発明に係る樹脂に対する上記配合量は、重合体100質量部に対して、好ましくは0.01~20質量部、より好ましくは0.02~15質量部、特に好ましくは0.05~10質量部である。添加量が少なすぎると耐光性の改良効果が十分に得られず、屋外で長時間使用する場合等に着色が生じる。一方、HALSの配合量が多すぎると、その一部がガスとなって発生したり、樹脂への分散性が低下して、レンズの透明性が低下する。

【0120】

また、本発明に係る樹脂組成物に、更に最も低いガラス転移温度が30℃以下である化合物を配合することにより、透明性、耐熱性、機械的強度などの諸特性を低下させることなく、長時間の高温高湿度環境下での白濁を防止できる。

【0121】

以下、本発明に係る重合体及びその水素添加物の代表的合成例を示すが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

【0122】

なお、得られた重合体及びその水素添加物の物性値は、以下の方法により測定した。

【0123】

平均分子量(M_n) ; GPCを使用し、得られた重合体及び水素添加物をクロロホルムに溶解し、TOSOH製HLC-8220GPC、TSK gel Super HM-Mカラムを使用し、40℃において流量0.6ml/minでポリスチレンスタンダードによって分子量を校正した。

【0124】

ガラス転移温度(T_g) ; 島津製作所製DSC-50により、窒素中10℃/分の昇温速度で、10mgの重合体及び水素添加物の粉末を測定し、JIS-K-7121に規定の方法に従い求めた。

【0125】

水素添加率 ; 共重合体水素添加物の粉末を重水素化クロロホルムに溶解し、400MHz

$z^1\text{H-NMR}$ を用いて $\delta = 4.5 \sim 6.0 \text{ ppm}$ の主鎖の炭素-炭素間二重結合に帰属するピークが、水素添加反応によって減少する大きさを算出した。

【0126】

〔触媒成分 (b) の調製〕

フラスコ内で削り状のマグネシウム 12.2 g を減圧乾燥させ、次いで脱水 n -ヘプタン 800 ml、ヨウ素 0.02 g、 n -ブチルクロリド 10 ml を加え、加熱攪拌を行なった。反応が開始した時点で、 n -ブチルクロリド 47.5 ml を還流下、約 80 分間で滴下した。滴下終了後 6 時間還流を続け、その後未反応マグネシウムと生成白色粉末とを分離し、続いて濾過、乾燥によりマグネシウムと n -ブチルクロリドの反応生成物を単離した。この白色粉末 5.8 g を n -ヘプタン 50 ml 中へ懸濁させ、ジエチルエーテル 5.8 ml と n -ヘプタン 50 ml の混合溶液を加え、約 25℃ で 1 時間反応させた。反応終了後、溶媒をガラスフィルターにより炉別し、0℃ に冷却下に四塩化チタン 20 ml を加え、四塩化チタンの沸点で 2 時間反応させた。この反応生成物を n -ヘプタン 100 ml で四回洗浄し、続いて減圧乾燥を行うことにより固体触媒成分 (b) を得た。この触媒は Ti、Mg 及び Cl をそれぞれ 1.7、20.5、67.8 質量% 含有していた。

【0127】

〔合成例 1〕エチレン・ノルボルネン共重合体の合成 [A-1] ; 本発明

減圧乾燥および窒素置換した 15 L のオートクレーブに、常温でノルボルネン 887 g (9.42 mol)、シクロヘキサン 777 ml、触媒成分 (a) としてトリエチルアルミニウム 6.10 g (53.5 mmol)、触媒成分 (c) として安息香酸イソプロピル 1.46 g (8.91 mmol) を加え、続いて攪拌下にエチレンを 0.588 MPa G まで加圧した後、脱圧し、この加圧脱圧操作を 3 回繰り返した。その後、系内をエチレンで 0.147 MPa G に加圧し、昇温を開始し 80℃ に到達させた。その後、エチレンにて内圧が 0.588 MPa G となるように加圧した。15 分間攪拌した後、上記で調製した触媒成分 (b) 178.2 mg を系内に添加することによって、エチレンとノルボルネンとの共重合を開始させた。重合中、エチレンを連続的に供給することにより、内圧を 0.588 MPa G に保持した。60 分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水 1 L に対して濃塩酸 5 ml を添加した水溶液と 1:1 の割合で用いて洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この接触混合溶液を静置した後、水相を分離除去し、更に蒸留水で 2 回水洗し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を 3 倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させた後、アセトンで十分に洗浄し、固体部 (共重合体) を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、 $4.67 \times 10^4 \text{ Pa}$ で 12 時間乾燥した。

【0128】

以上のようにして得られたエチレン・ノルボルネン共重合体 [A-1] の収量は 335 g、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 118500、 M_w/M_n は 1.72 であり、ガラス転移点 (T_g) は 136℃、ノルボルネン含量は 48.2 mol% であった。

【0129】

〔合成例 2〕ノルボルネン・1-ヘキセン共重合体 [B-1] の合成 ; 本発明

減圧乾燥および窒素置換した 15 L のオートクレーブに、常温でノルボルネン 887 g (9.42 mol)、1-ヘキセン 1178 ml (9.42 mol)、シクロヘキサン 777 ml、触媒成分 (a) としてトリエチルアルミニウム 6.11 g (53.5 mmol)、触媒成分 (c) として p -アニス酸シクロヘキシル 2.09 g (8.91 mmol) を加え、続いて攪拌下に窒素を 0.588 MPa G まで加圧した後、脱圧し、この加圧脱圧操作を 3 回繰り返した。その後、系内を窒素で 0.147 MPa G に加圧し、昇温を開始し 100℃ に到達させた。その後窒素にて内圧が 0.588 MPa G となるように加圧した。15 分間攪拌した後、上記で調製した触媒成分 (b) 178.2 mg を系内に添加することによって、ノルボルネンと 1-ヘキセンとの共重合を開始させた。重合中、窒素を連続的に供給することにより内圧を 0.588 MPa G に保持した。60 分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を

取り出し、水 1 L に対して濃塩酸 5 ml を添加した水溶液と 1 : 1 の割合で用いて洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この接触混合溶液を静置した後、水相を分離除去し、更に蒸留水で 2 回水洗し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を 3 倍量のアセトンと強撹拌下に接触させ、重合体を析出させた後、アセトンで充分に洗浄し、固体部（共重合体）を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、 4.67×10^4 Pa で 12 時間乾燥した。

【0130】

以上のようにして得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体 [B-1] の収量は 312 g、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 106300、 M_w/M_n は 1.83 であり、ガラス転移点 (T_g) は 131℃、ノルボルネン含量は 61.3 mol % であった。

【0131】

〔合成例 3〕エチレン・ノルボルネン共重合体の合成 [C-1] ; 本発明

〔合成例 1〕において、触媒成分 (c) を系内に添加しない以外は同様に行なった。エチレン・ノルボルネン共重合体 [C-1] の収量は 342 g、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 113700、 M_w/M_n は 1.87 であり、ガラス転移点 (T_g) は 133℃、ノルボルネン含量は 48.2 mol % であった。

【0132】

〔合成例 4〕エチレン・ノルボルネン共重合体 [D-1] の合成 ; 比較例

〔合成例 1〕において、触媒成分 (c) として安息香酸イソプロピル 4.39 g (26.7 mmol) を系内に添加する以外は同様に行なった。エチレン・ノルボルネン共重合体 [D-1] の収量は 306 g、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 111900、 M_w/M_n は 1.91 であり、ガラス転移点 (T_g) は 138℃、ノルボルネン含量は 47.9 mol % であった。

【0133】

〔合成例 5〕炭素-炭素二重結合を水素化した重合体の合成 ; 本発明

25 L のオートクレープに〔合成例 1〕で得られた共重合体粉末 [A-1] 250.0 g を乾燥テトラヒドロフラン (13.5 L) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (200 mg、0.21 mmol) とトリエチルアルミニウム (125 mg、1.06 mmol) の乾燥テトラヒドロフラン (1.5 L) 溶液を加え、水素圧 8.5 MPa G、165℃ で 5 時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0134】

この共重合体水素添加物溶液を撹拌下のメタノール (50 L) 液中加入して共重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の共重合体水素添加物 [A-2] を得た。得られた共重合体水素添加物の ¹H-NMR から算出した水素添加率は、主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は 100% であり、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 109400、 M_w/M_n は 1.71 であり、DSC で測定したガラス転移温度は 132℃ であった。

【0135】

〔合成例 6〕炭素-炭素二重結合を水素化した重合体の合成 ; 本発明

〔合成例 5〕において、〔合成例 1〕で得られた共重合体粉末 [A-1] の代わりに、〔合成例 2〕で得られた共重合体粉末 [B-1] を用いた以外は同様に行い、白色粉末状の共重合体水素添加物 [B-2] を得た。

【0136】

¹H-NMR から算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は 100% であり、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 100700、 M_w/M_n は 1.78 であり、DSC で測定したガラス転移温度は 125℃ であった。

【0137】

〔合成例 7〕炭素-炭素二重結合を水素化した重合体の合成 ; 本発明

〔合成例 5〕において、〔合成例 1〕で得られた共重合体粉末〔A-1〕の代わりに、〔合成例 3〕で得られた共重合体粉末〔C-1〕を用いた以外は同様に行い、白色粉末状の共重合体水素添加物〔C-2〕を得た。

【0138】

¹H-NMR から算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は 100% であり、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 111600、 M_w/M_n は 1.82 であり、DSC で測定したガラス転移温度は 128℃ であった。

【0139】

〔合成例 8〕炭素-炭素二重結合を水素化した重合体の合成；比較例

〔合成例 5〕において、〔合成例 1〕で得られた共重合体粉末〔A-1〕の代わりに、〔合成例 4〕で得られた共重合体粉末〔D-1〕を用いた以外は同様に行い、白色粉末状の共重合体水素添加物〔D-2〕を得た。

【0140】

¹H-NMR から算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は 100% であり、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 108700、 M_w/M_n は 1.84 であり、DSC で測定したガラス転移温度は 134℃ であった。

【0141】

本発明の光学用樹脂レンズの用途の一例として、光ディスク用のピックアップ装置に用いる対物レンズとして用いられる例を図 1 を用いて説明する。

【0142】

本形態では、使用波長が 405 nm のいわゆるブルーレーザ光源を用いた「高密度な光ディスク」をターゲットとしている。この光ディスクの保護基板厚は 0.1 mm であり、記憶容量は約 30 GB である。

【0143】

図 1 は、本発明に用いられる光ピックアップ装置の一例を示す模式図である。

【0144】

光ピックアップ装置 1 において、レーザダイオード (LD) 2 は、光源であり、波長 λ が 405 nm のブルーレーザが用いられるが、波長が 390~420 nm である範囲のものを適宜採用することができる。

【0145】

ビームスプリッタ (BS) 3 は LD 2 から入射する光源を対物光学素子 (OBL) 4 の方向へ透過させるが、光ディスク (光情報記録媒体) 5 からの反射光 (戻り光) について、センサーレンズ (SL) 6 を経て受光センサー (PD) 7 に集光させる機能を有する。

【0146】

LD 2 から出射された光束は、コリメータ (COL) 8 に入射し、これによって無限平行光にコリメートされたのち、ビームスプリッタ (BS) 3 を介して対物レンズ OBL 4 に入射する。そして光ディスク (光情報記録媒体) 5 の保護基板 5a を介して情報記録面 5b 上に集光スポットを形成する。ついで情報記録面 5b 上で反射したのち、同じ経路をたどって、1/4 波長板 (Q) 9 によって偏光方向を変えられ、BS 3 によって進路を曲げられ、センサーレンズ (SL) 6 を経てセンサー (PD) 7 に集光する。このセンサーによって光電変換され、電気的な信号となる。

【0147】

なお対物光学素子 OBL 4 は、樹脂によって射出成型された単玉の光学用樹脂レンズである。そしてその入射面側に絞り (AP) 10 が設けられており、光束径が定められる。ここでは入射光束は 3 mm 径に絞られる。そして、アクチュエータ (AC) 11 によって、フォーカシングやトラッキングが行われる。

【0148】

なお、光情報記録媒体の保護基板厚、更にピットの大きさにより、対物光学素子 OBL

4に要求される開口数も異なる。ここでは、高密度な、光ディスク（光情報記録媒体）5の開口数は0.85としている。

【実施例】

【0149】

以下、本発明を実施例をもって説明するが、本発明はこれら実施態様に限定されるものではない。

【0150】

実施例1

《光学用樹脂レンズ1の作製》：本発明

【合成例1】で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体[A-1]200gを、ポリラボシステム（英弘精機（株））を用いて窒素雰囲気下190℃、10分間混練を行った。前記と同一条件で10バッチ混練を行った材料を作製し、粉碎した。粉碎された材料を用いてインライン射出成型機により、型締圧力50t、金型温度120℃、射出圧力69.0MPaで射出成型を行い、直径1cmのレンズを20個作製した。

【0151】

《光学用樹脂レンズ2の作製》：本発明

【合成例2】で得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体[B-1]を用いた以外は、光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で直径1cmのレンズを20個作製した。

【0152】

《光学用樹脂レンズ3の作製》：本発明

【合成例3】で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体[C-1]を用いた以外は、光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で直径1cmのレンズを20個作製した。

【0153】

《光学用樹脂レンズ4の作製》：比較例

【合成例4】で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体[D-1]を用いた以外は、光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で直径1cmのレンズを20個作製した。

【0154】

《レンズの耐久性評価》

光学異方性については、目視観察でも評価可能である。

【0155】

上記で得られた本発明の光学用樹脂レンズ1、2及び3、比較の光学用樹脂レンズ4の各々を図1に示すような光ピックアップ装置の対物レンズとして用い、60℃の雰囲気下、15mWのブルーレーザ光（波長405nm）を500時間連続照射、2000時間連続照射した時の各々の連続照射後のレンズの白濁の度合いを目視観察し、下記のようにランク評価した。得られた結果を以下に示す。

【0156】

レンズ	500時間	2000時間
光学用樹脂レンズ1（本発明）	○	○
光学用樹脂レンズ2（本発明）	○	△
光学用樹脂レンズ3（本発明）	○	○
光学用樹脂レンズ4（比較）	×	×

○：白濁発生等が全くない（実用可）

△：僅かに白濁発生が観察される（実用可）

×：白濁発生等が明らかに観察される（実用不可）

上記から、比較のレンズ4に比べて、本発明の光学用樹脂レンズ1、2及び3は優れた耐久性を示すことが明らかである。

【0157】

実施例2

《光学用樹脂レンズ5の作製》：本発明

【合成例5】で得られた共重合体水素添加物[A-2]を用いた以外は、光学用樹脂レ

レンズ1の作製と同様な方法で直径1cmのレンズを20個作製した。

【0158】

《光学用樹脂レンズ6の作製》：本発明

〔合成例6〕で得られた共重合体水素添加物〔B-2〕を用いた以外は、光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で直径1cmのレンズを20個作製した。

【0159】

《光学用樹脂レンズ7の作製》：本発明

〔合成例7〕で得られた共重合体水素添加物〔C-2〕を用いた以外は、光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で直径1cmのレンズを20個作製した。

【0160】

《光学用樹脂レンズ8の作製》：比較例

〔合成例8〕で得られた共重合体水素添加物〔D-2〕を用いた以外は、光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で直径1cmのレンズを20個作製した。

【0161】

《レンズの耐久性評価》

光学異方性については、目視観察でも評価可能である。

上記で得られた本発明の光学用樹脂レンズ5、6及び7、比較の光学用樹脂レンズ8の各々を、実施例1のレンズの耐久性評価と同様な方法により、レンズの白濁の度合いを目視観察し、下記のようにランク評価した。得られた結果を以下に示す。

【0162】

レンズ	500時間	2000時間
光学用樹脂レンズ5（本発明）	○	○
光学用樹脂レンズ6（本発明）	○	△
光学用樹脂レンズ7（本発明）	○	○
光学用樹脂レンズ8（比較）	×	×

○：白濁発生等が全くない（実用可）

△：僅かに白濁発生が観察される（実用可）

×：白濁発生等が明らかに観察される（実用不可）

上記から、比較のレンズ8に比べて、本発明の光学用樹脂レンズ5、6及び7は優れた耐久性を示すことが明らかである。

【0163】

実施例3

《光学用樹脂レンズ9の作製》：本発明

〔合成例1〕で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体〔A-1〕を、実施例1の光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で得た粉砕物により、インライン射出成型機で、型締圧力50t、金型温度120℃、射出圧力67.0MPaで射出成型を行った。このとき樹脂フィード量100gに対し、0.5gのイルガノックス1010（チバ・ガイギー製、フェノール系酸化防止剤）を添加しながら直径1cmのレンズを20個作製した。

【0164】

同様な方法により、〔合成例2〕で得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体〔B-1〕、〔合成例3〕で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体〔C-1〕及び〔合成例4〕で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体〔D-1〕を用い、光学用樹脂レンズ10（本発明）、光学用樹脂レンズ11（本発明）及び光学用樹脂レンズ12（比較例）を作製した。更に、〔合成例5〕で得られた共重合体水素添加物〔A-2〕、〔合成例6〕で得られた共重合体水素添加物〔B-2〕、〔合成例7〕で得られた共重合体水素添加物〔C-2〕及び〔合成例8〕で得られた共重合体水素添加物〔D-2〕を用い、光学用樹脂レンズ13（本発明）、光学用樹脂レンズ14（本発明）、光学用樹脂レンズ15（本発明）及び光学用樹脂レンズ16（比較例）を作製した。

【0165】

《レンズの耐久性評価》

光学異方性については、目視観察でも評価可能である。

上記で得られた本発明の光学用樹脂レンズ 9、10、11、13、14 及び 15、比較のレンズ 12、16 の各々を、実施例 1 のレンズの耐久性評価と同様な方法により、レンズの白濁の度合いを目視観察し、下記のようにランク評価した。得られた結果を以下に示す。

【0166】

レンズ	500時間	2000時間
光学用樹脂レンズ 9 (本発明)	○	○
光学用樹脂レンズ 10 (本発明)	○	△
光学用樹脂レンズ 11 (本発明)	○	○
光学用樹脂レンズ 12 (比較)	×	×
光学用樹脂レンズ 13 (本発明)	○	○
光学用樹脂レンズ 14 (本発明)	○	○
光学用樹脂レンズ 15 (本発明)	○	○
光学用樹脂レンズ 16 (比較)	×	×

○：白濁発生等が全くない（実用可）

△：僅かに白濁発生が観察される（実用可）

×：白濁発生等が明らかに観察される（実用不可）

上記から、比較のレンズ 12、16 に比べて、本発明の光学用樹脂レンズ 9、10、11、13、14、15 は優れた耐久性を示すことが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0167】

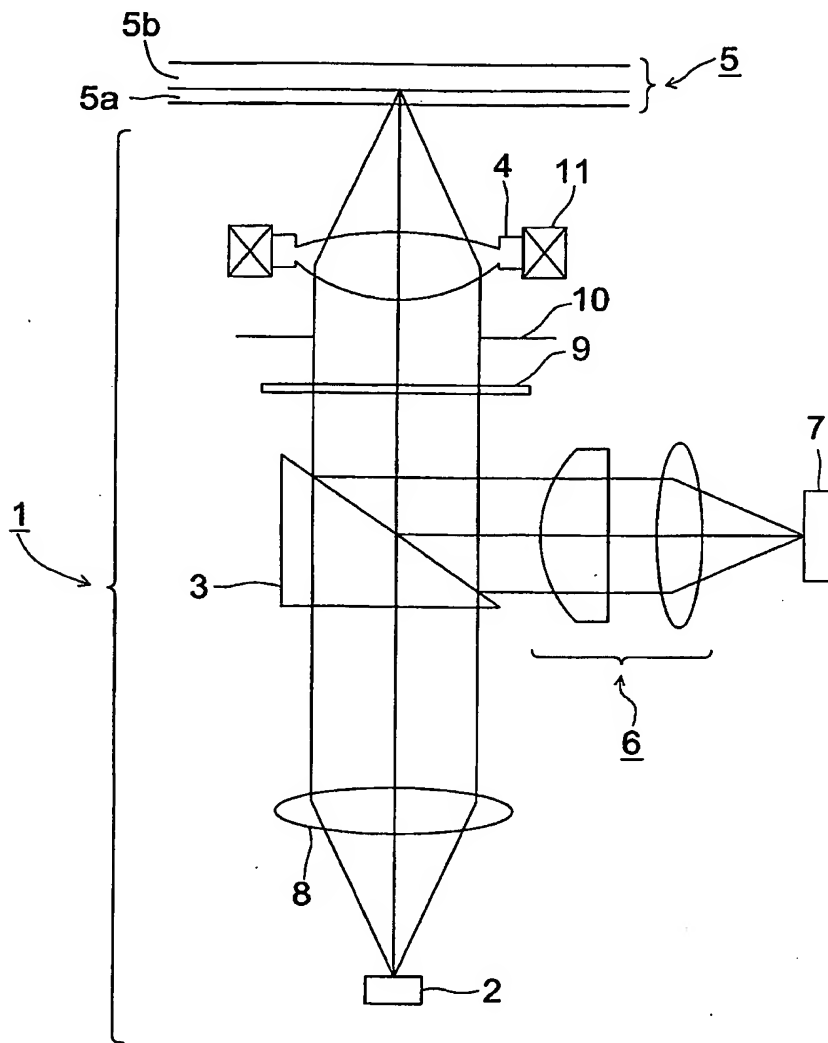
【図 1】本発明の光学用樹脂レンズが対物レンズとして用いられている光ディスク用のピックアップ装置の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

【0168】

- 1 光ピックアップ装置
- 2 レーザダイオード
- 3 ビームスプリッタ
- 4 対物光学素子（対物レンズともいう）
- 5 光ディスク
- 5a 保護基板
- 5b 情報記録面
- 6 センサーレンズ
- 7 センサー
- 8 コリメータ
- 9 1/4 波長板
- 10 絞り
- 11 アクチュエータ

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長時間のレーザー照射またはその他の光エネルギー照射条件下でも、光学特性が劣化しない高耐久性を示す光学用樹脂レンズの組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 有機アルミニウム化合物、(b) マグネシウム化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物、(c) ルイス塩基とからなる触媒系で、成分(c)のルイス塩基として2級または3級炭素のアルコールの芳香族カルボン酸エステル [$0 \leq (c) / (a) < 1/3$ (mol/mol)] を使用し、オレフィンを重合して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-055802
受付番号	50400329927
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 3月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月 1日

特願 2004-055802

出願人履歴情報

識別番号

[303000408]

1. 変更年月日
[変更理由]

2003年10月 1日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都八王子市石川町2970番地
コニカミノルタオプト株式会社